

RESIN FOR COATING MATERIAL AND COATING COMPOSITION

Patent number: JP5009434
Publication date: 1993-01-19
Inventor: WATANABE TOMOYA; KAMIYANAGI KAORU
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- **International:** C08G18/44; C08G64/02; C09D161/28; C09D169/00;
C09D175/06
- **european:**
Application number: JP19910158641 19910628
Priority number(s): JP19910158641 19910628

[Report a data error here](#)

Abstract of JP5009434

PURPOSE: To form a coating material which can give a coating film excellent in gloss, hardness and strengths by using a polycarbonate resin having a specified average hydroxyl functionality, a specified molecular weight and a specified hydroxyl value as a resin for the coating material. **CONSTITUTION:** A resin for a coating material comprising a polycarbonate polyol having a carbonate group in the main chain and having 3.5-15 hydroxyl groups on the average per molecule, a number-average molecular weight of 500-2000 and a hydroxyl value of 40-400mgKOH/g. The polycarbonate resin can generally be obtained by polycondensing a dihydric alcohol with an at least trifunctional alcohol in a specified ratio in the presence of a carbonylating agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9434

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 169/00	P L P	8416-4 J		
C 08 G 18/44	NDW	8620-4 J		
64/02	N P T	8933-4 J		
C 09 D 161/28	PHK	8215-4 J		
175/06	PHQ	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-158641	(71)出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日 平成3年(1991)6月28日	(72)発明者 渡辺 智也 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
	(72)発明者 上柳 薫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54)【発明の名称】 塗料用樹脂及び塗料組成物

(57)【要約】

【構成】 塗料用樹脂及び塗料組成物の開発において新規な多官能ポリカーボネート系ポリオールの開発と、それを用いた新規な塗料組成物に関する。

【効果】 優れた光沢、硬度、強度を有する塗料を与えるポリカーボネート系の塗料用樹脂及び塗料組成物の提供が可能になった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子主鎖中にカーボネート基を有するポリカーボネート系ポリオールであって、かつ1分子中の平均水酸基数3.5~15、数平均分子量500~20000、水酸基価40~400mg KOH/g の塗料用樹脂。

【請求項2】 請求項1に記載された塗料用樹脂と硬化剤とからなる塗料組成物。

【請求項3】 硬化剤が、ポリイソシアネートである請求項2の塗料組成物。

【請求項4】 硬化剤が、メラミン系硬化剤である請求項2の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な塗料用樹脂、および塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、硬化剤を用いる架橋硬化型の塗料用樹脂として、アクリル樹脂及びアルキド樹脂、ポリエスチル樹脂等が知られている。また、カーボネート結合を有するものとして、例えば特開昭53-73291号公報には3官能性の脂肪族もしくは脂環式ポリカーボネートトリオールが記載されている。しかし、ここに記載されたポリカーボネートトリオールは塗料に適用した場*

Mw-13m (1) Mw-1.5m (1)

$\frac{1}{Mw} = \frac{1}{13m} + \frac{1}{1.5m}$

13m (2)

(ここに、Mw=目的とするポリカーボネート系樹脂の数平均分子量、

m (1)=トリオール分子量+27、m (2)=ジオール分子量+27)

本発明に用いられる2官能アルコールは、脂肪族芳香族ジオールの中から選ぶことができるが、特に好ましくは、主鎖の炭素数が3~20のアルキレングリコール、酸素間の炭素数が2~12であるポリオキシアルキレングリコールである。ここで言うアルキレンとは、脂環式化合物を含んでも良い。これらの2官能ジオールは、単独或いは、2種以上が用いられる。例を挙げれば、1.2-プロパンジオール、1.3-プロパンジオール、1.3-ブタンジオール、1.4-ブタンジオール、1.5-ペンタンジオール、1.6-ヘキサンジオール、1.7-ヘプタンジオール、1.8-オクタンジオール、2-エチル-1.6-ヘキサンジオール、2-メチル-1.3プロパンジオール、3-メチル-1.5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1.3-シクロヘキサンジオール、1.4-シクロヘキサンジオール、2.2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-ブロパン、p-キシリレンジオール、p-テトラクロロキシリレンジオール、1.4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスヒドロキシメチルテトラヒドロフラン、ジウレドノキシメタエリルジメタエリルレガントメタジメタ

*合、硬度や機械的強度に欠点を有している。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、優れた光沢・硬度・強度を有する塗料を与えるポリカーボネート系の塗料用樹脂及び塗料組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の平均水酸基数、分子量、水酸基価を有するポリカーボネート系樹脂が、その目的に適合しうることを見いだし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、分子主鎖中カーボネート基を有するポリカーボネート系ポリオールであって、かつ1分子中の平均水酸基数3.5~15、数平均分子量500~20000、水酸基価40~400mg KOH/g の塗料用樹脂、及び該塗料用樹脂と硬化剤とからなる塗料組成物である。

【0005】 以下、本発明の構成を説明する。本発明によりなるポリカーボネート系樹脂は、一般に2官能性アルコールと、3官能以上の多官能アルコールとを、カルボニル化剤の共存下、特定比率で重縮合させることにより得られる。この特定比率は、3官能トリオール1モルに対する、2官能ジオールの仕込みをaモルとした場合、概略、以下の式により算出される。

30 ピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2.6'-ジヒドロキシエチルヘキシルエーテル、2.4'-ジヒドロキシエチルブチルエーテル、2.5'-ジヒドロキシエチルベンチルエーテル、2.3'-ジヒドロキシ-2'、2'-ジメチルエチルプロピルエーテル、チオグリコール等がある。

【0006】 本発明において、2官能アルコールと共に用いられる多官能アルコールは、脂肪族の多官能アルコールであって、その中にエーテル結合、チオエーテル結合を含んでいても良い。又置換基として芳香族環を含んでいても良い。これらの多官能アルコールの例としては、トリメチルロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートグリセリン等が用いられる。

【0007】 本発明におけるカルボニル化剤とは、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート及びホスゲンから選ばれるが、好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エタノールカーボネート、ジエチルカーボネート、

本発明におけるポリカーボネート系樹脂（ポリオール）はPolymer Reviews 第9巻、第9~20頁に記載されるようなエステル交換触媒の存在下又は不存在下に先に示したカルボニル化剤と2官能及び多官能アルコールをエステル交換させることによって合成することができる。

【0008】例えば、カルボニル化剤としてエチレンカーボネートを用いる場合の詳細を以下に示す。即ち、所定の比率の1種もしくは2種以上の2官能アルコールと多官能アルコールをエチレンカーボネートと20:1~1:20のモル比で混和し、常圧又は減圧下に100~300℃の温度で反応させ、副生するエチレングリコール及び未反応のエチレンカーボネートを溜出して、2~10単位の低分子量ポリカーボネートポリオールを得る。

【0009】次いで、減圧下に温度100℃~300℃で未反応ヒドロキシ化合物とエチレンカーボネートを溜出すると共に、低分子量ポリカーボネートポリオールを重合させる。その間生成する原料ヒドロキシル化合物は溜出し続け、所望の分子量のポリカーボネートを得る。なお、ポリカーボネート中の組成比及び官能基数のコントロールは溜出する原料をチェックし、反応中に原料を追加投入する等の操作により行なう。また、この合成に際しては、一般的なエステル交換触媒（T₁, P_b, M_n, S_n化合物やアルカリ金属化合物等）を共存させると反応速度が上昇し効果的である。

【0010】かくして得られた樹脂の分子量は数平均分子量で500~20000程度であり、その水酸基価は40~400mg KOH/g程度、1分子中の平均水酸基数は3.5~15程度である。分子量が500より低すぎる場合は塗料用主剤として用いた場合に塗膜の強度、硬度、耐候性等に欠陥を生じ、又20000より高すぎる場合には樹脂の粘度が高くなりすぎて取扱いが困難であり好ましくない。

【0011】又水酸基価が前記40より低すぎる場合は、やはり塗膜の強度、硬度、耐候性等に欠陥が生じ、400より高い場合は塗膜が脆くなり好ましくない。さらに、1分子中の平均水酸基数が3.5より低すぎる場合も塗膜の硬度、強度、耐候性等に問題がある。また15より高すぎると樹脂の粘度が高くなりすぎて取扱いが困難になるのでやはり好ましくない。

【0012】本発明で得られる樹脂の特徴は、前記の塗膜形成時の硬度、強度、耐候性の他に、耐加水分解性、耐熱性、耐カビ性に優れており、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等の溶媒への溶解性が非常に高い。又、後に示す硬化剤との相溶性も良好であり、塗料用樹脂として非常に適したものであるといえる。

合物等を挙げることができる。この硬化剤を以下に説明する。まず、ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジイソシアナートシクロヘキサン、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、1.5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2.6-ジイソシアネートメチルカプロエート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、メチルシクロヘキサン-2.4（又は2.6）-ジイソシアネート、4.4'メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）などの芳香族、脂肪族、脂環族系イソシアネート、あるいはこれらのイソシアネートの単独又は混合物から誘導されるイソシアヌレート型ポリイソシアネート、ピュレット型イソシアネート及びこれらジイソシアネートとエチレングリコール、ポリエーテルポリオール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールやイソシアネート基と反応する官能基を有する低分子量のポリエステル樹脂（油変性タイプを含む）やアクリル系共重合体などとのランタン型付加物、あるいは、2-ヒドロキシブロビル（メタ）アクリレートとヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチル（メタ）クリレートなどのイソシアネート基と共重合性不飽和基を有するビニル系モノマーを必須成分としたイソシアネート基を有する共重合体等が挙げられる。更には、これらのポリイソシアネートを、例えば、ブタノール、2-エチルヘキサノール等の低級アルコール、メチルエチルケトンオキシム、ラクタム類、フェノール類、イミダゾール類、活性メチレン化合物など公知のブロック剤でブロックした、いわゆるブロックイソシアネート系硬化剤が適している。特に耐候性の点から考えヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等の脂肪族脂環族ジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネート類が望ましい。前記ポリカーボネート系ポリオールとポリイソシアネートとの配合比は、塗膜性能の点からOH/NCO=1/0.3~1/2.0（当量比）になる様に配合するのが好ましい。。OH 1当量に対してNCOが0.3当量未満では所定の塗膜物性が得られないし、2.0当量を超えると硬化速度に問題がある場合があり好ましくない。

【0014】本発明に使用されるアミノ樹脂としては、尿素メラミン、グアナミンなどのアミノ化合物にホルムアルデヒドを付加反応させて得られる生成物を重合させた後、メタノール、ブタノールなどの低級1級アルコールでエーテル化させて得られるメラミン樹脂が塗膜性能、耐候性などを考えると最も好ましい。アミノ樹脂の使用量が5%未満の場合、架橋が十分でなく、耐溶剤性、耐候性等の物性が不足する。

5

ので好ましくない。したがって、カーボネート系ポリオール／アミノ樹脂=60～95%/5～40%（固型分比）なる割合で配合するのが好ましい。

【0015】これらのポリオールと硬化剤を用いて硬化を行なう場合、そのまま混合しても良いが、溶剤を用いても良い。その際用いることのできる溶剤としては、トルエン、キシレン、ソルベッソ100、150（シエル石油化学（株））、スワゾール1000、1500（丸善石油（株））などの芳香族炭化水素類、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族あるいは、脂環族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、セルソルブアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどのエステル系溶剤類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤などが使用される。また架橋剤成分としてブロックポリイソシアネートやアミノ樹脂を使用する場合には、ブタノール、ブチルセルソルブなどのアルコール系溶剤、エーテルアルコール系溶剤などがある。

【0016】ポリイソシアネートを使用する場合の硬化条件は、常温乾燥から40℃～150℃で10分～180分程度の強制乾燥、またブロックポリイソシアネートやアミノ樹脂を使用する場合には、100℃～180℃程度で20分～120分程度の焼付乾燥を採用すれば良いが、これに限定されるものではない。本発明のポリカーボネート系ポリオールと硬化剤からなる塗料用組成物には、所望により硝化綿；ニトロセルロース（NC）もしくは、セルロースアセテートブチレート（CAB）のような繊維素系化合物、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂もしくは、他のアクリル樹脂、又は塩素化ポリオレフィンあるいは可塑剤、顔料分散剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、硬化促進剤などの公知慣用の各種塗料用添加剤を配合しても良い。

【0017】以上のようにして得られる本発明塗料組成物は良好な機械的強度と硬度を有し耐熱性、耐候性、耐加水分解性、耐カビ性に優れている上に光沢が良く、優れた外観を有しており、スプレー塗装、ロール塗装、刷毛塗りなどの公知の方法で塗装することができる。例えば、本発明の塗料組成物は、自動車、自動車補修用、大型車両用、建築外装用、橋梁用、床用、金属用、プラスチック用、紙用、瓦用、家電用、無機材質用、又はプラント用などに適用することができるなど、架橋剤成分の種類や硬化条件に応じて幅広い応用分野に展開が可能である。

[0018]

【実施例】つぎに本発明を実施例、比較例において具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、実施例、比較例中の塗料用樹脂及び塗料組成物の各物質は以下のようにして得られる。

6

測定した。

NCO含有量; ASTM D-2572に準じて測定した。

ゲル分率；塗膜をアセトン中に20℃にて24時間浸漬後の重量残存率より求めた。

【0020】塗膜硬度測定、タック性、密着性；JIS K-5400に準じて測定した。

耐候性: ASTM G-53に準じて求めた。

[0 0 2 1]

10 【実施例1】デイクソンパッキングを充填した直径10mm、長さ300mmの蒸留塔及び温度計、攪拌機付の2リットルフラスコにエチレンカーボネート：EC 880g (10モル)、トリメチロールプロパン：TMP 268g (2モル)、1,6-ヘキサンジオール：HDL 472g (4モル)、1,5-ペンタンジオール：PDL 416g (4モル)を加え、20 torr の減圧下に加熱攪拌し、内温が120℃～130℃になるようにコントロールした。蒸留塔のTopから共沸組成のECとエチレングリコールを溜出させながら、18時間反応を行なった。次に蒸留塔を取りはずして、減圧度を4 Torrにして未反応のECとジオールを回収した。未反応物の溜出の終了後、内温を190℃にし、その温度を保ったままジオールを溜出させることにより自己縮合反応を行なった。反応を10時間行なった後GPC分析により数平均分子量2088 (ポリスチレン換算) の無色透明な粘性の液体を得た。収量は1100g であった。この液体は、次の物性を有していた。

20

【0 0 2 2】 ①組成(モル%) ; HDL=PDL:TM
 $P = 42.3 : 33.1 : 23.9$ 、その他エーテル結合を含むユニットが0.4%存在 ②OH価(mg KOH/g) = 168.8 ③平均水酸基数=6.3 ④50% Xylene solution粘度(25°C) 481cpである。

[0023]

【実施例2】実施例1と同様の装置にエチレンカーボネート：EC 871.6 g (9.9モル) トリメチロールプロパン：TMP 530.8 g (3.96モル)、1.6-ヘキサンジオール：HDL 351.6 g (2.98モル)、1.5-ペンタンジオール：PDL 40 310 g (2.98モル) を加え、自己縮合反応時間を5時間とすること以外は実施例1と同様の条件で反応させ数平均分子量1014の無色透明な液体を1200g得た。このポリマーは次の特性を有していた。

【0024】①組成(モル%) ; HDL : PDL : TM
 $P = 30.0 : 21.7 : 45.4$ 、その他エーテル結合を含むユニットが0.4%存在 ②OH値(mg KOH/g) = 19.8.8 ③平均水酸基数 = 3.6

[0025]

268 g (2モル)、1.5-ペンタンジオール 416 g (4モル)、1.4-ブタンジオール 480 g (5.3モル)を加え、実施例1と同様の条件で反応させ数平均分子量2000の無色透明の液体を820 g 得た。このポリマーは次の特性を有していた。

【0026】①組成(モル%)；PDL：BDL：TM P=30.9：45.5：20.8、その他エーテル結合を含むユニットが2.8%存在 ②OH価(mg KOH/g)=168 ③平均水酸基数=6.0

【0027】

【実施例4】1.5-ペンタンジオールに変えて、1.6-ヘキサンジオールを472 g (4モル)を用いること以外は実施例3と全く同様の方法で反応させ、数平均分子量1950の無色透明の液体を800 g 得た。このポリマーは次の特性を有していた。

【0028】①組成(モル%)；HDL：BDL：TM P=33.5：44：20.3、その他エーテル結合を含むユニットが2.2%存在 ②OH価(mg KOH/g)=176 ③平均水酸基数=6.1

【0029】

【比較例1】実施例1と同様の反応器にエチレンカーポネート 924 g (10.5モル)、トリメチロールプロパン 140.7 g (1.05モル)、1.5-ペンタンジオール 507.5 g (4.9モル)、1.6-ヘキサンジオール 569.8 g (4.9モル)を入れ、実施例1と同様の条件で反応を行なった。得られた無色透明の液体は数平均分子量が2015であり収量は980 g であった。このポリマーは次の特性を有していた。

【0030】①組成(モル%)；HDL：PDL：TM P=49.8：41.3：8.0、その他エーテル結合を含むユニットが0.9%存在 ②OH価(mg KOH/g)=86.2 ③平均水酸基数=3.1

【0031】

【比較例2】実施例1と同様の反応器にエチレンカーポネート 830 g (10モル)、トリメチロールプロパン 530.8 g (3.96モル)、1.6-ヘキサンジオール 351.6 g (2.98モル)、1.4-ブタンジオール 270 g (3.0モル)を加え自己縮合

反応を5時間とすること以外は実施例1と同様の条件で反応させ、数平均分子量995の無色透明な液体を1050 g 得た。このポリマーは次の特性を有していた。

【0032】①組成(モル%)；HDL：BDL：TM P=35.0：25.4：38.8、その他エーテル結合を含むユニットが0.8%存在 ②OH価(mg KOH/g)=140.7 ③平均水酸基数=2.5

【0033】

【実施例5～8】実施例1～4で得られたポリカーボネート系ポリオールと硬化剤としてデュラネートTDA-100 (ヘキサメチレンジイソシアート系イソシアヌレート型硬化剤:NCO含量=23.3%)とをOH/NCO=1.0当量比になるように配合し、キシレンをシンナーとして、フォードカップ#4で15秒に調整し、塗装し塗膜物性を測定した。その諸物性を表1に示す。

【0034】

【比較例3～4】比較例1.2で合成したポリカーボネート系ポリオールを用いること以外は、実施例5～8の方法と同様にして塗膜物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0035】

【実施例9】実施例1で合成したポリカーボネート系ポリオールをデュラネート24A (ヘキサメチレンジイソシアート系ピュレット型硬化剤:NCO含量=23.4%)を用いて硬化すること以外は実施例6～8の方法と同様に行ない、塗膜物性を測定した。この結果を表1に示す。

【0036】

【実施例10】実施例1で合成したポリカーボネート系ポリオールとサイメル303 (メラミン系硬化剤、三井サイアナシド(株))とを樹脂分重量比70:30に混合し、140℃×30分加熱して硬化すること以外は実施例6～8の方法と同様に行ない、塗膜物性を測定した。この結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

例	ポリカーボネート系ポリオール物性			硬化剤	外観 ¹⁾	硬度 ²⁾	透明性(クリア) ³⁾	ガル率(%) ⁴⁾	タフ ⁵⁾	耐候性 ⁶⁾
	平均分子量	数平均分子量	組成							
実施例5	6.3	2088	HDL: PDL: TMP (42.3) (33.1) (23.9)	ケラコート TPA-100	O	F	10	99	O	O
実施例6	3.6	1014	HDL: PDL: TMP (30.0) (21.7) (45.4)	ケラコート TPA-100	O	HB	8	98	△～○	O
実施例7	6.0	2000	PDL: BDL: TMP (30.9) (45.5) (20.8)	ケラコート TPA-100	O	F	10	99	O	O
実施例8	6.1	1950	HDL: BDL: TMP (33.5) (44.0) (20.3)	ケラコート TPA-100	O	F	10	99	O	O
実施例9	6.3	2088	HDL: PDL: TMP (42.3) (33.1) (23.9)	ケラコート 24A	O	F	10	99	O	O
実施例10	6.3	2088	HDL: PDL: TMP (42.3) (33.1) (23.9)	サイタ 303	O	H	10	99	-	O
比較例3	3.1	2015	HDL: PDL: TMP (49.8) (41.3) (8.0)	ケラコート TPA-100	O	2B	0	96	X	X
比較例4	2.5	995	HDL: BDL: TMP (35.0) (25.4) (38.8)	ケラコート TPA-100	O	4B	0	91	X	X

1) ○: 透明塗膜 (硬化剤との相容性=○)
 ×: 白濁塗膜 (硬化剤との相容性=X)

2) エンビック硬度
 JIS K-5400に基づく
 基盤目試験評価点数

10: 倍数0%
 8: 倍数5%未満
 6: 倍数5~15%未満
 4: 倍数15~35%未満
 2: 倍数35~65%未満
 0: 倍数65%以上

4) ガル率
 室温で7日硬化
 5) JIS-K5400に準拠試験
 6) ASTM-53準拠
 ○: QUV 2000Hrで光沢保持率90%以上
 ×: 90%未満

7) 室温硬化7日の塗膜を使用 (実施例110は140℃×30分焼付)